



有機無機ハイブリッド材料による 塗布型発電素子の開発

～ 塗布 & 有機無機の複合 ～



小山工業高等専門学校
機械工学科・複合工学専攻
准教授 加藤 岳仁

環境エネルギー発電素子

有機薄膜
太陽電池

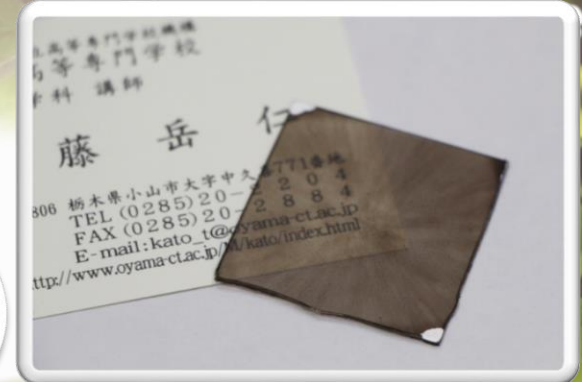
有機無機薄膜
太陽電池

スピンゼーベック型
熱電変換素子

ペロブスカイト型
太陽電池

色素増感型
太陽電池

ゼーベック効果型
熱電変換素子





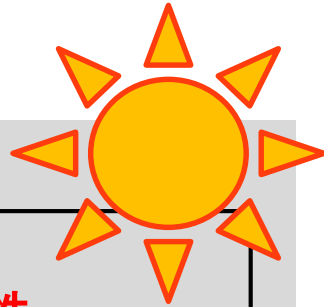
有機無機ハイブリッド材料による 塗布型発電素子の開発

～ 太陽電池について ～



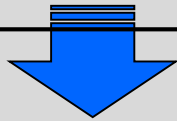
多くの種類の太陽電池がある中、本研究グループでは有機材料と無機材料を複合した新しい太陽電池の実用化を目指した研究を行っています。吸収波長及びバンドギャップの調整ができ、色彩や透過率を選定し、デザイン性を持たせることも可能です。全塗布で作製可能であり、且つ可視光の透過性を有する有機無機ハイブリッド塗布型太陽電池の開発を目指しています。

有機薄膜太陽の特徴と期待



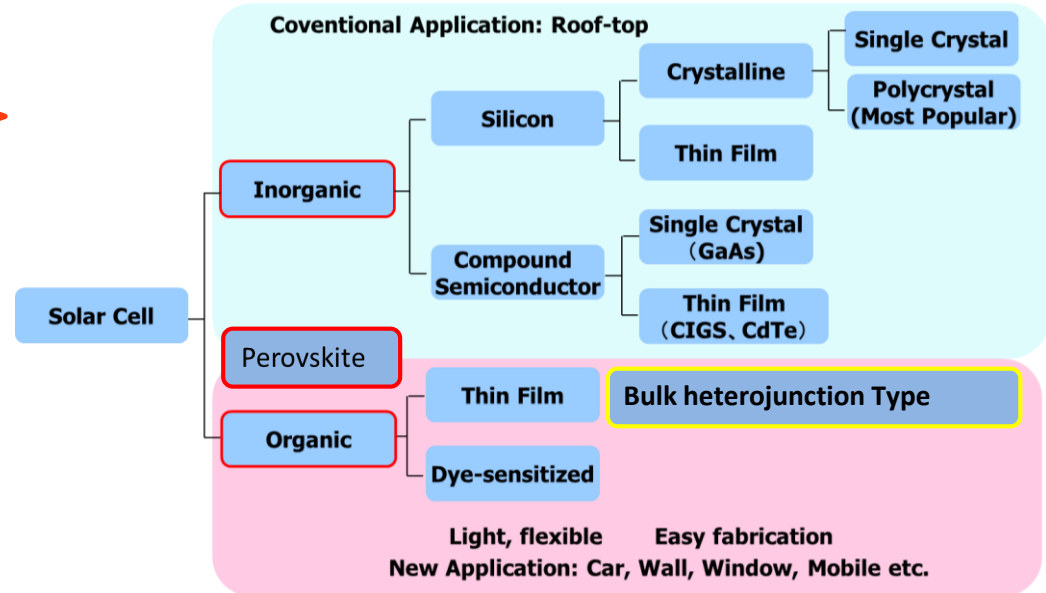
Si系太陽電池

- ☑ 高効率・高耐久性
- ☑ 高温高圧真空プロセス
- ☑ 設置場所に制限がある
- ☑ 照度の影響を受ける



有機系太陽電池

- ☑ 変換効率・耐久性が低い
- ☑ 高い生産性が期待
- ☑ カラーデザイン性
- ☑ 新たな用途展開
- ☑ 低照度でも発電可能



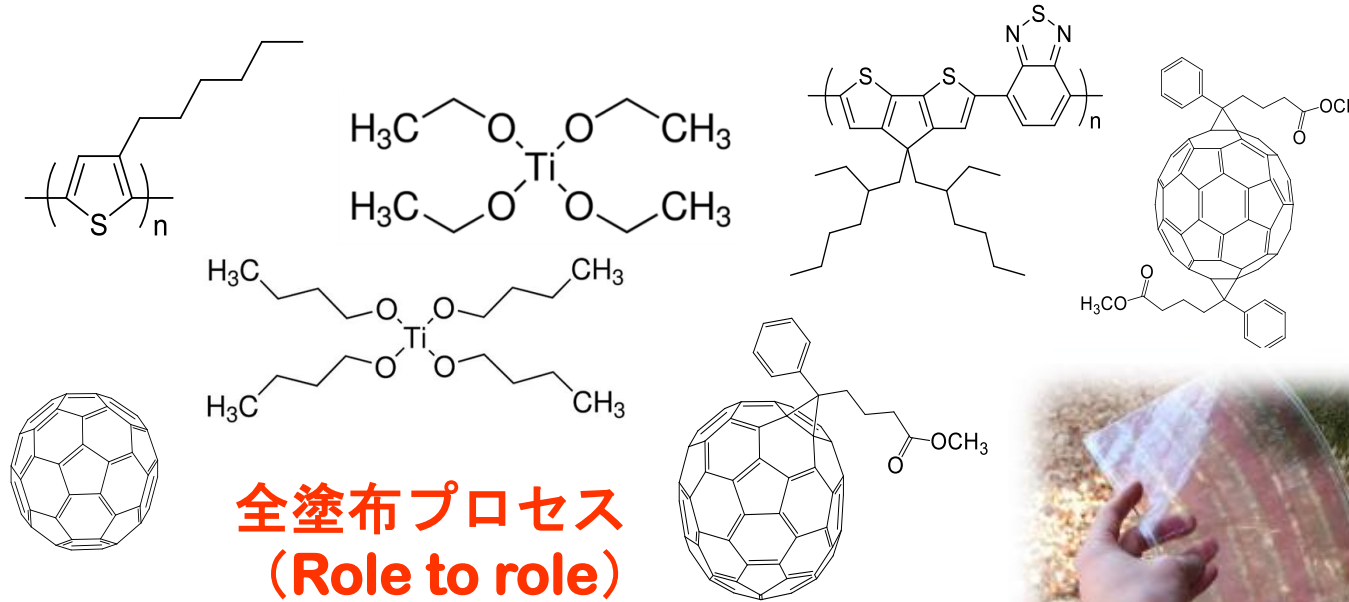
☑ 分子設計が可能

吸収波長及びバンドギャップの調整ができ，色彩や透過率を選定しカラー&デザイン性を持たせることも可能

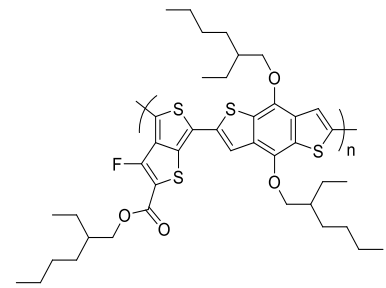
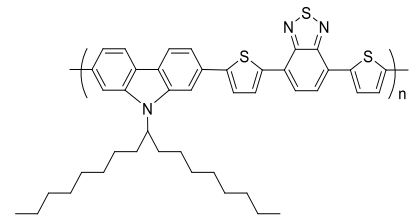
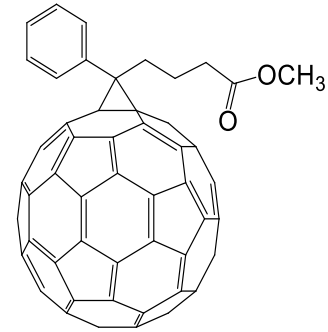
☑ 塗布プロセスの利用

- ・ 塗布プロセスの利用により大幅なコスト削減が期待
- ・ 基材を選ばない為，軽量化及びフレキシブル化も容易

分子設計は自由自在！！材料に制限は無い！！



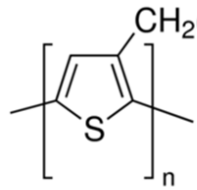
全塗布プロセス
(Role to role)



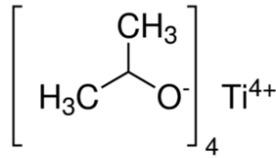
カラフル・ファッション性

有機無機ハイブリッド薄膜太陽電池の素子構造

電子ドナーの一例 電子アクセプターの一例



P3HT



Ti(IV) isopropoxide

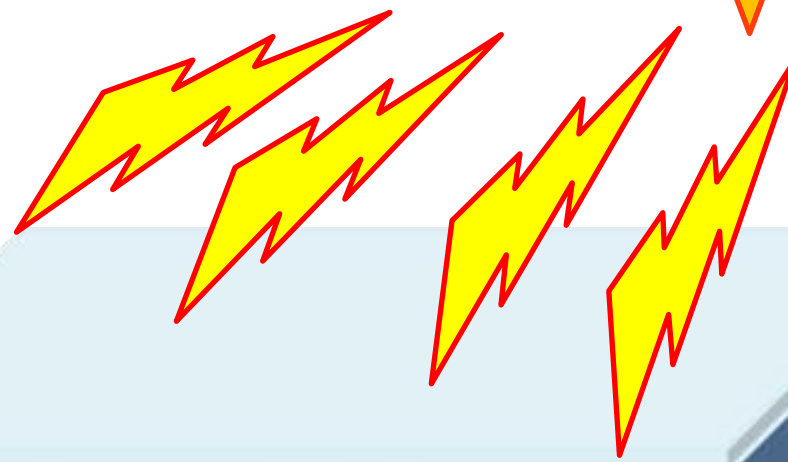
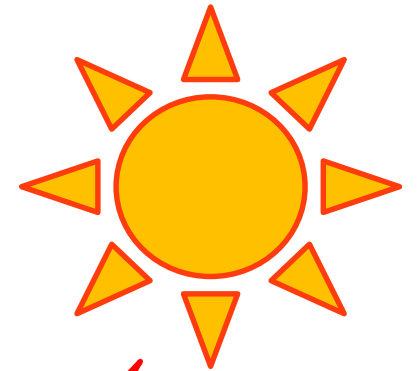
Glass

Organic electrode

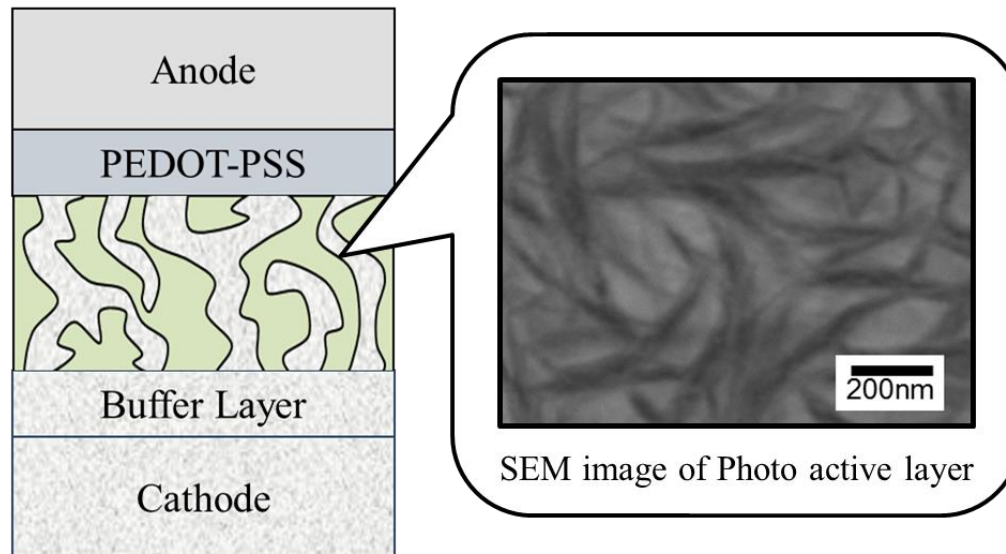
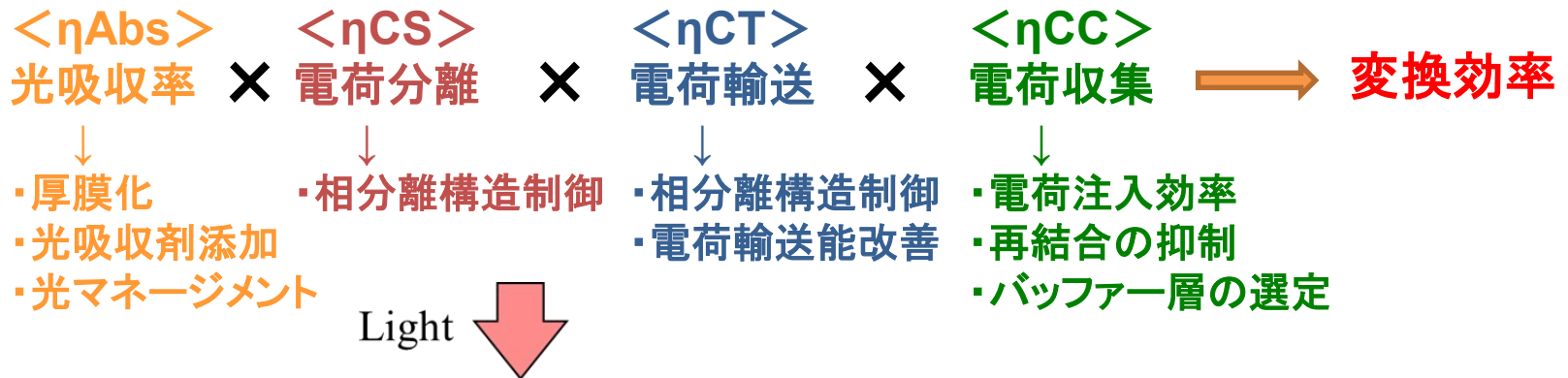
Bulk-Heterojunction
photo active layer

ITO

Glass

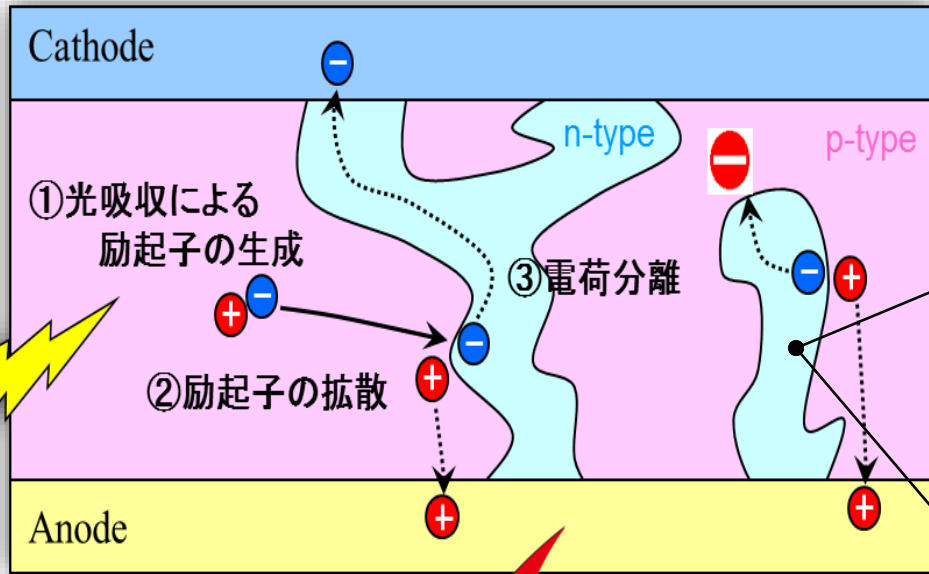


変換効率決定のための各因子と高効率化について



電流 (J_{sc}) \times 電圧 (V_{oc}) \times 抵抗因子 (FF) = 変換効率 (η)

有機無機ハイブリッド薄膜太陽電池の提案

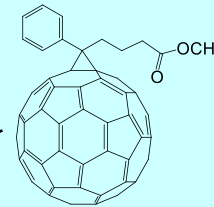


高電流密度 (J_{sc}) を得るためには

- ☑ 微細な電荷分離界面の構築
- ☑ 電荷輸送のための共連続相構造

※ 励起子の拡散長は20nm以下

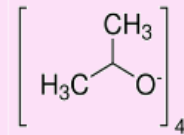
従来の電子アクセプター フラーレン誘導体(PCBM)



[60]PCBM

- ☑ 高効率
- ☑ 溶解性が高い
- ☑ 高価
- ☑ 大気中安定性が懸念

新提案の電子アクセプター チタンアルコキシド (TiO_x)



Titanium(IV) isopropoxide

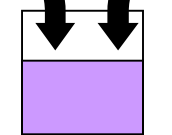
- ☑ 安価
- ☑ 大気中安定性が良い

チタンアルコキシドの分子の立体障害性を利用した相分離制御へのアプローチ

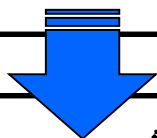
バルクヘテロ薄膜太陽電池の作製方法

① **p型半導体** (Polymer) **n型半導体** (TiOx)

1 : 2



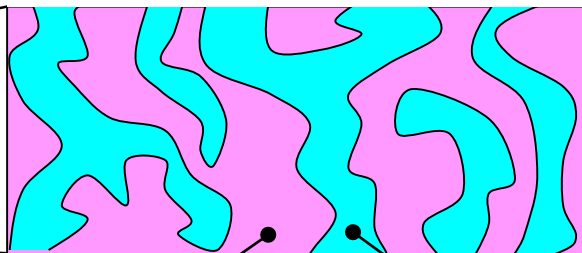
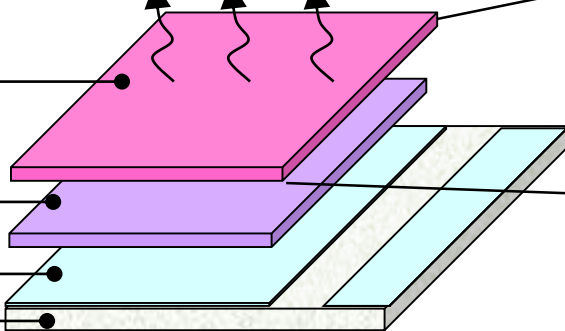
Solvent



②

発電層形成

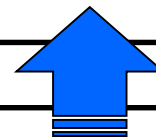
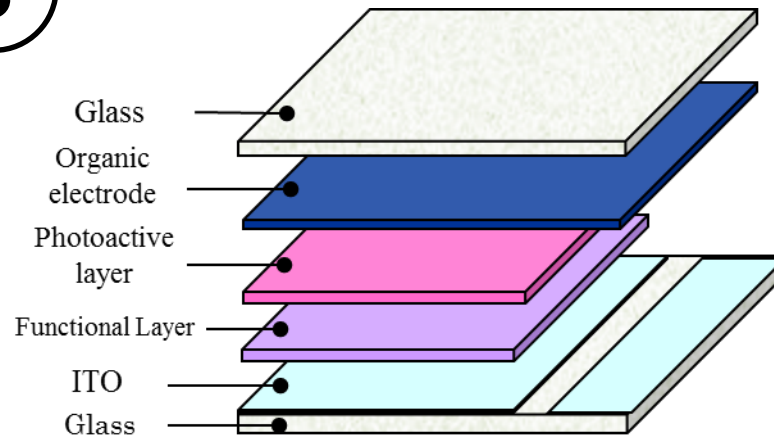
Photoactive layer
Functional Layer
ITO
Glass



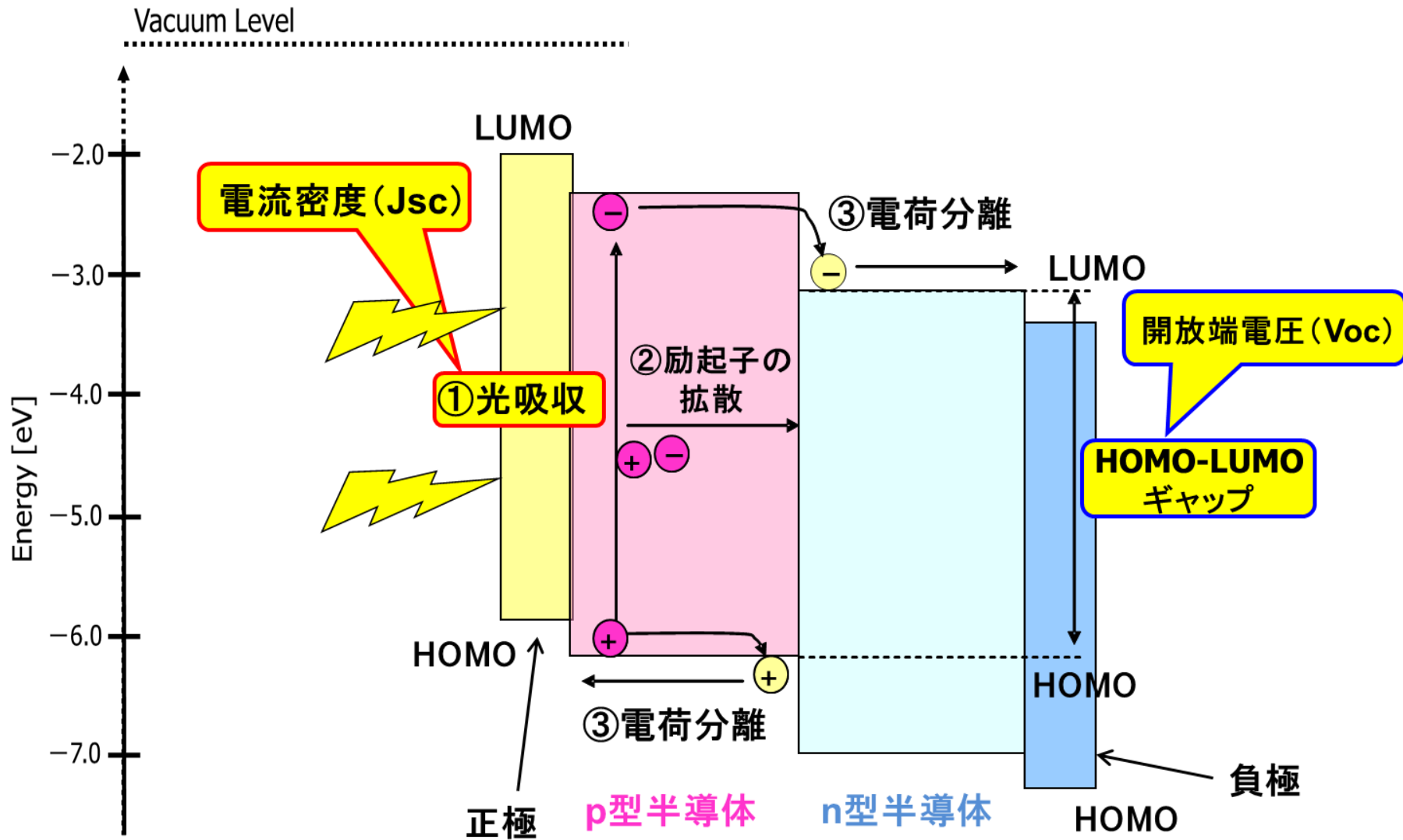
p型半導体 (Polymer)

n型半導体 (TiOx)

③

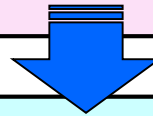


有機薄膜太陽電池の光電変換メカニズム



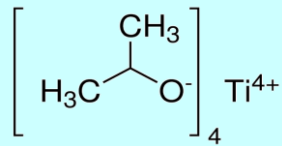
フラーレン誘導体に対する最適な代替材料の選定

分子構造の違いによる発電特性及びp/n相分離構造への影響について検証

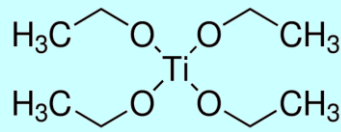


Ti-Alkoxide: monomer and polymer

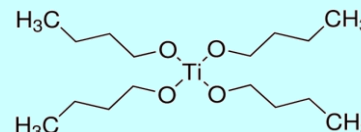
“分子の立体障害性からのアプローチ”



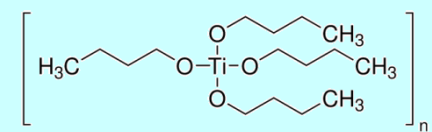
**Titanium(IV)
isopropoxide**



**Titanium(IV)
ethoxide**



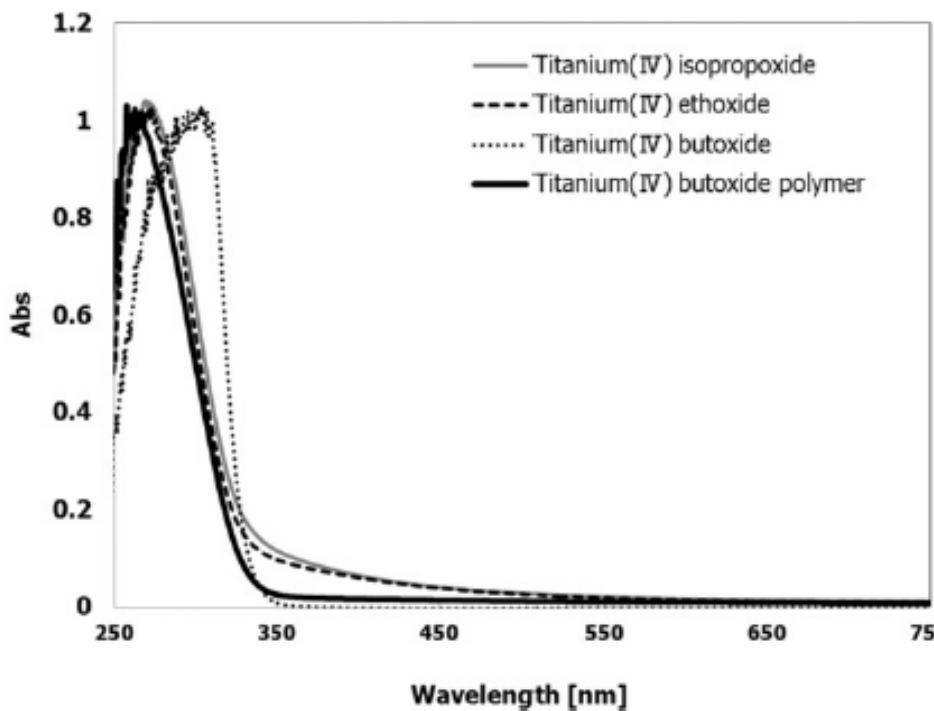
**Titanium(IV)
butoxide**



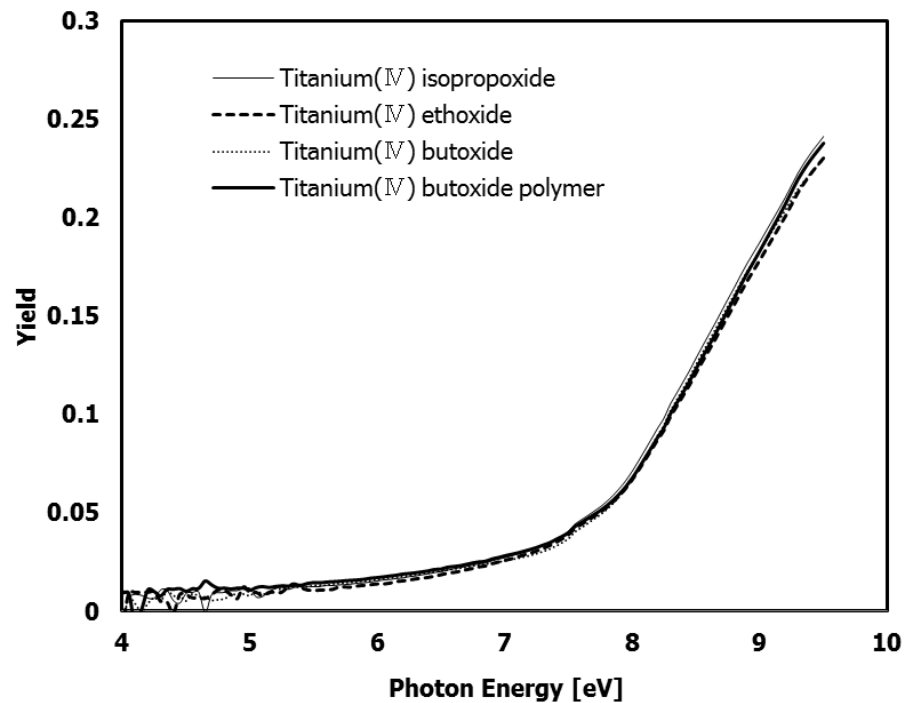
**Titanium(IV)
butoxide polymer**

| | Ti-isopropoxide | Ti-ethoxide | Ti-butoxide | Ti-butoxide polymer |
|-----------------|-----------------|-------------|-------------|---------------------|
| HOMO Level [eV] | 7.49 | 7.55 | 7.53 | 7.57 |
| LUMO Level [eV] | 3.86 | 3.9 | 3.76 | 3.83 |
| Energy Gap [eV] | 3.63 | 3.65 | 3.77 | 3.74 |

チタンアルコキシドのエネルギーレベル測定



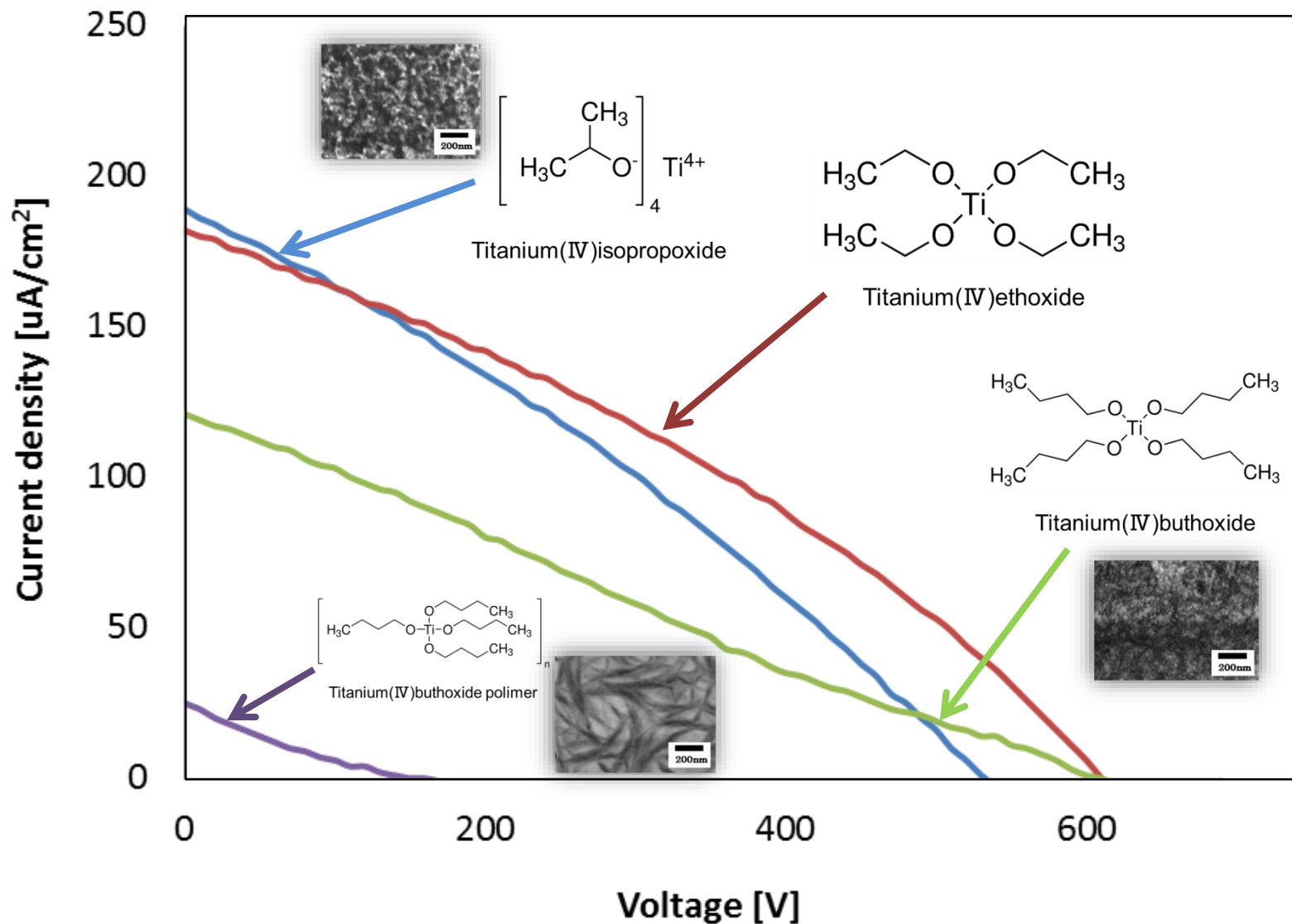
Optical absorption spectra of Ti-alkoxides



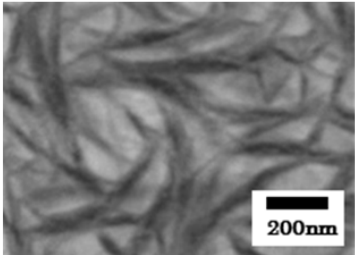
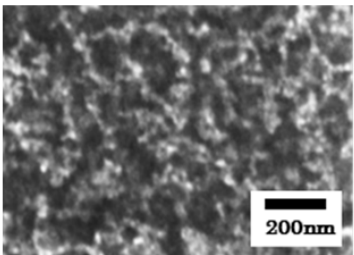
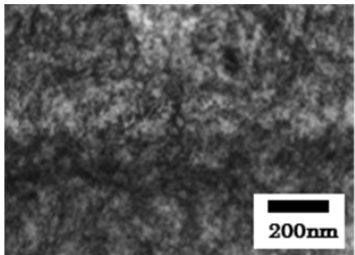
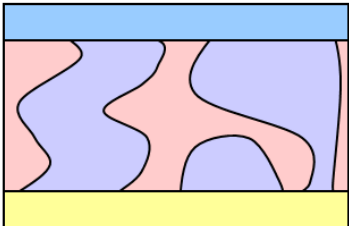
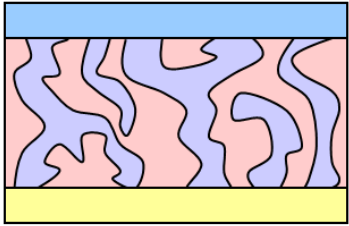
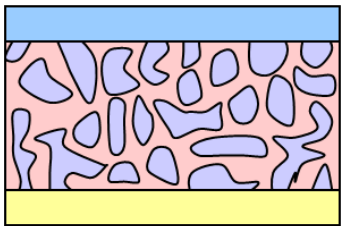
PYS spectra of Ti-alkoxides

| | Ti-isopropoxide | Ti-ethoxide | Ti-butoxide | Ti-butoxide polymer |
|-----------------|-----------------|-------------|-------------|---------------------|
| HOMO Level [eV] | 7.49 | 7.55 | 7.53 | 7.57 |
| LUMO Level [eV] | 3.86 | 3.9 | 3.76 | 3.83 |
| Energy Gap [eV] | 3.63 | 3.65 | 3.77 | 3.74 |

チタンアルコキシドを用いた太陽電池特性の比較

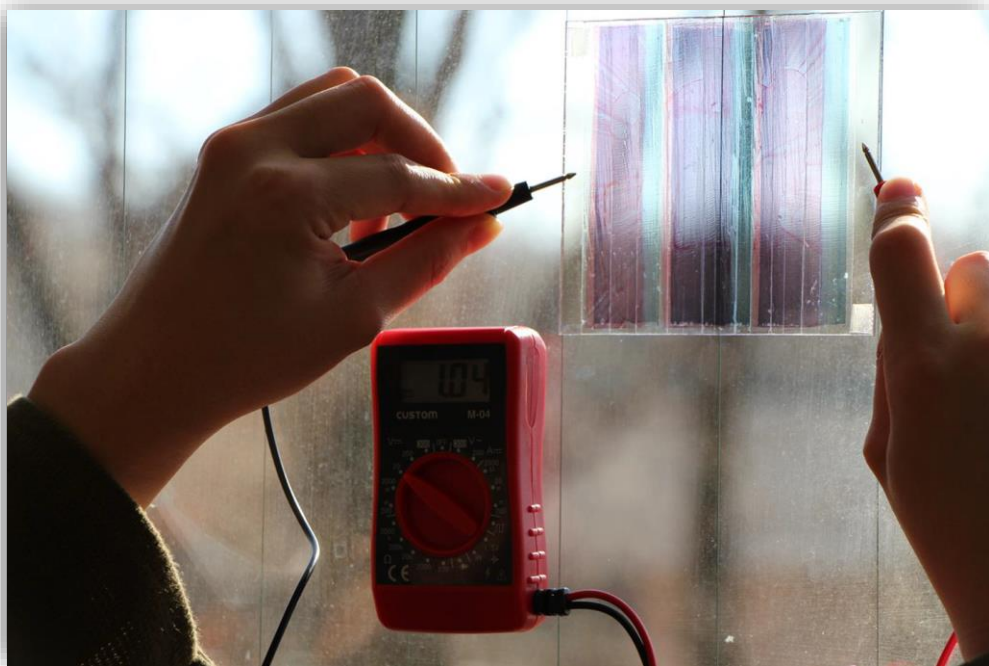


チタンアルコキシドによる相分離制御

| | Titanium(IV) butoxide polymer | Titanium(IV) isopropoxide | Titanium(IV) butoxide |
|---------|---|--|---|
| 発電層SEM |  |  |  |
| 相分離モデル |  |  |  |
| p/n相分離 | 少ない | 中度 | 多い |
| 共連続性 | 共連続 | 共連続 | 独立 |
| p/n界面長さ | 短い | 中度 | 長い |
| Jsc | 低い | 高い | 低い |

Kato Takehito, Oinuma chihiro, Otsuka Munechika, Hagiwara Naoki, *Journal of Visualized Experiments*, 119, e54923 (2017)

全塗布型大面積モジュールの作製



3直列構造: **1.5Vを超える開放端電圧**

可視光域において**約60%の透過率**を有する

☑ 電流: 塗布面積に比例

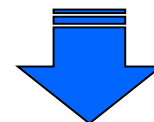
☑ 電圧: 直列接続の素子の数に比例

☑ **カラー&デザイン性**

光吸収を担うポリマーの吸収波長を調整することにより色彩・透過率の選択が可能

☑ **塗布プロセスメリット**

塗布プロセスの利用により基材を選ばない為、軽量化及びフレキシブル化が容易



安価なカラーデザイン性に富んだ太陽電池の作製が可能になり、今までにない用途で展開が期待

➡ 窓, 壁, グリーンハウスなど...



有機無機ハイブリッド材料による 塗布型発電素子の開発

～ 熱電変換素子について ～



熱電変換素子として、温度差と並行して電流が得られるゼーベック型熱電変換素子に加え、温度差と垂直に電流が得られるスピンゼーベック型熱電変換素子が挙げられます。産業界等から発生する 200°C 以下の熱を有効に利用することを目的として、有機無機ハイブリッド発電層による塗布型熱電変換素子の開発を行っています。

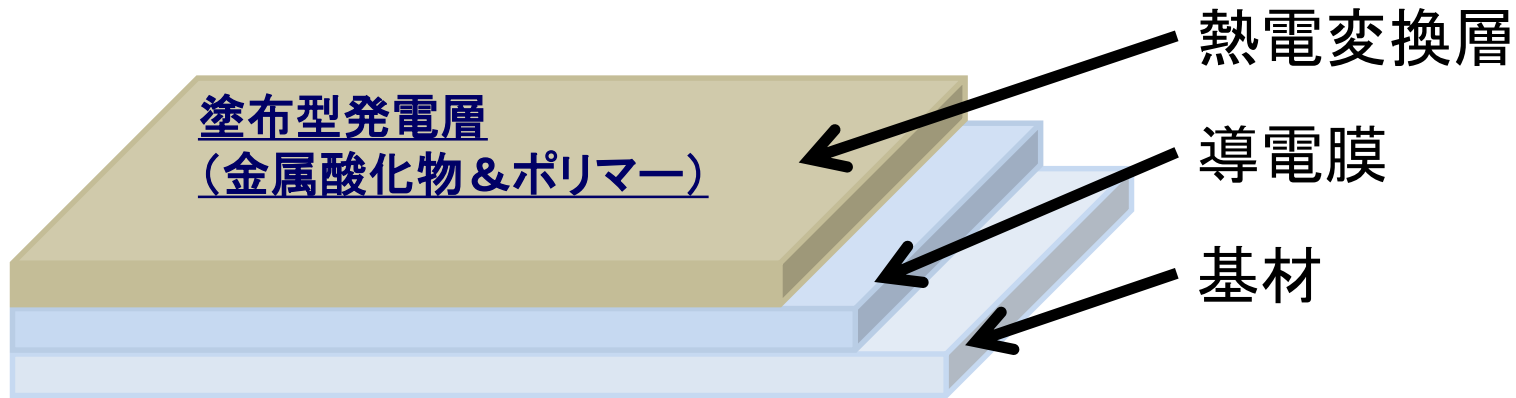
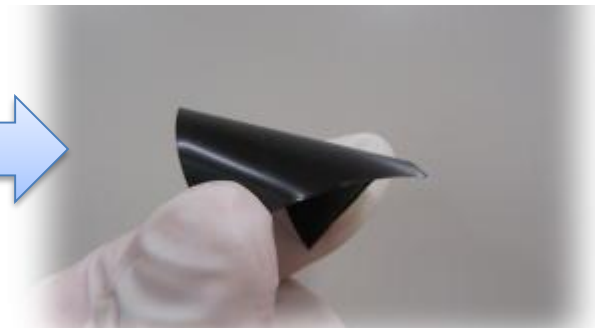
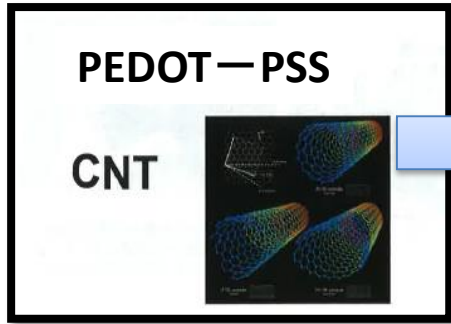
塗布型熱電変換素子の研究状況について

ゼーベック型

スピンゼーベック型

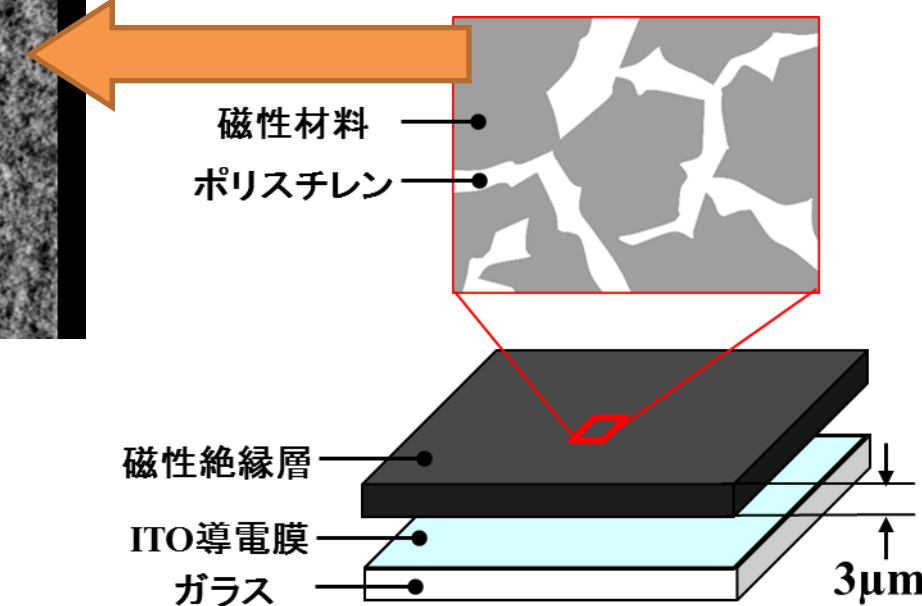
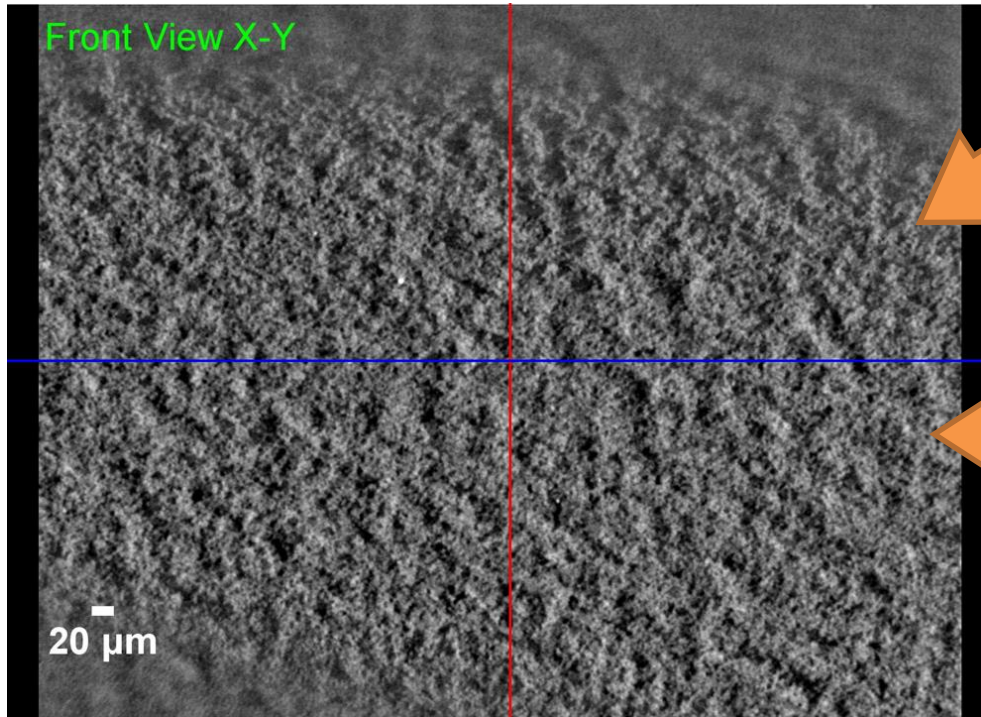
ソリッドタイプ

フレキシブルタイプ



☑膜厚方向での温度差の獲得→厚膜化→発電量増加

発電層表面のモルフォロジー



高分解能3DXによる発電層X線画像

●: 高密度領域 ○: 低密度領域



有機無機ハイブリッド材料による 塗布型発電素子の開発

～ 終わりに ～



「有機無機の複合」と「塗布」をキーワードに太陽電池や熱電変換素子等の開発を行っています。有機無機ハイブリッド材料から形成される機能層において精度の高い「相分離構造制御」を行うことにより、更なる高効率化を目指していきたいと考えています。本研究の推進に際し、多くの方々のご協力とご支援に感謝申し上げます。